

**MANUFACTURE OF POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY****Publication number:** JP11339802**Publication date:** 1999-12-10**Inventor:** ARIMOTO SHINJI; ITO KUNIO; HASHIMOTO AKIRA; NITTA YOSHIKI; NAGAYAMA MASATOSHI**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**Classification:**

**- International:** C01G45/00; H01M4/02; H01M4/04; H01M4/58; H01M10/40; C01G45/00; C01G45/00; H01M4/02; H01M4/04; H01M4/58; H01M10/36; C01G45/00; (IPC1-7): H01M4/58; C01G45/00; H01M4/02; H01M4/04; H01M10/40

**- European:****Application number:** JP19980148962 19980529**Priority number(s):** JP19980148962 19980529**Report a data error here****Abstract of JP11339802**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the manufacturing method of a positive active material for a nonaqueous electrolyte secondary battery with excellent battery characteristics. **SOLUTION:** A lithium manganese composite oxide represented by  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is synthesized with manganese oxides which are divided by particle size distribution and a lithium compound, then the obtained composite oxide having different particle size distribution are mixed. The lithium manganese composite oxide near to the objective atomic molar ratio of manganese and lithium can perfectly, uniformly be synthesized. Therefore, the positive active material for a nonaqueous electrolyte secondary battery with high battery characteristics can be obtained.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-339802

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00	
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C
4/04		4/04	A
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-148962

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月29日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 有元 真司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 伊藤 邦夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 橋本 彰

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電池特性に優れた非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

【解決手段】  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  で表されるリチウム複合マンガン酸化合物を、マンガン化合物を粒度分布により分割してリチウム化合物と合成した後、混合することで、目的とするマンガンとリチウムの原子モル比に近づけた状態で完全にかつ均一に合成することができ、電池特性に優れた非水電解質二次電池用正極活物質を得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表される組成を有するリチウム複合マンガン酸化物からなる非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法であり、2つ以上の粒度分布の異なるマンガン化合物をそれぞれ個別にリチウム化合物と混合し、加熱し合成を行った後混合することを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項2】 一般式 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表される組成を有するリチウム複合マンガン酸化物からなる非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法であり、マンガン化合物を粒度分布により2つ以上に分割し、それぞれ個別にリチウム化合物と混合し、加熱し合成を行った後再び混合することを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池における正極活物質の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源を担う小型・軽量で、高エネルギー密度を有する二次電池への要望も高まっている。このような観点から、非水系二次電池、特にリチウム二次電池は、とりわけ高電圧・高エネルギー密度を有する電池としてその期待は大きく、開発が急がれている。

【0003】近年、リチウム含有複合酸化物を正極活物質とし、負極に炭素質材料を用いた電池系が高エネルギー密度が得られるリチウム二次電池として注目を集めている。このリチウム含有複合酸化物として $\text{LiCoO}_2$ を用いた電池が実用化され、さらに高容量を目指した $\text{LiNiO}_2$ を実用化する試みも盛んに行われている。しかしながら、 $\text{LiCoO}_2$ は資源が乏しく高価であり、また $\text{LiNiO}_2$ は熱安定性が低いという問題点を有している。

【0004】これに対し、資源が豊富であるマンガンを使用したリチウム含有複合酸化物として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が提案されている。この酸化物は4V付近と2.8V付近の2段の放電電位を持っており、4V付近のプラトーな放電領域を使用し、4.5～3.0Vの電圧範囲で充放電を繰り返すことで高電位、高エネルギー密度を達成することができる。このリチウム複合マンガン酸化物の主な製造方法としては、マンガン化合物とリチウム化合物を所定のモル比となるように混合した後、熱処理し合成する方法が一般的である。

【0005】しかしながら、このようにして得られるリチウム複合マンガン酸化物をリチウム二次電池用正極活物質として用いた場合、得られる放電容量が小さいという問題をかかえている。

【0006】この問題点を解決する方法として、様々なマンガン酸リチウムの製造方法が提案されている。水酸化リチウムと酸化マンガンを混合した混合物を粉碎した後、焼成することにより両者の反応を短時間で、均一に進行させる方法（特開平6-76824号公報）、500℃以下の温度で第1の熱処理をおこなった後に、500℃以上850℃以下の温度で第2の熱処理をおこなうことでより組成が均一なスピネル構造を得る方法（特開平8-217452号公報）、200℃以上500℃未満で熱処理をした後、500℃以上850℃以下で再度熱処理をおこなうことで高容量なリチウムマンガン酸化物を得る方法（特開平9-86933号公報）などがある。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記方法により、リチウム複合マンガン酸化物である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を合成しても、マンガンに対するリチウムを目的とする原子モル比に合成したにも係わらず、十分な活物質比容量を得ることができず、また、充放電サイクル特性においても良いものが得られなかった。本発明はこのような課題を解決するもので、活物質比容量の高い、優れた充放電サイクル特性を有する非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、2つ以上の粒度分布の異なるマンガン化合物をそれぞれ個別にリチウム化合物と混合し、加熱し合成を行った後混合する、あるいはマンガン化合物を粒度分布により2つ以上に分割し、それぞれ個別にリチウム化合物と混合し、加熱し合成を行った後混合することにより、合成反応を均一にかつ完全に進行させ、それにより活物質利用率の高い、優れた充放電特性を示すリチウム複合マンガン酸化物を得るものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、2つ以上の粒度分布の異なるマンガン化合物をそれぞれ個別にリチウム化合物と混合し、加熱し合成を行った後混合する非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0010】また、本発明はマンガン化合物を粒度分布により2つ以上に分割し、それぞれ個別にリチウム化合物と混合し、加熱し合成を行った後混合する非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0011】リチウム複合マンガン酸化物の合成方法として、出発原料であるマンガン化合物やリチウム化合物の所定量を定比混合して高温で焼成する方法は従来からよく知られた合成法である。しかし、マンガン化合物の粒径によりリチウム化合物との反応性が異なるため、目的とするマンガンの原子モル比に合成したにも係わらず全体は不均一なリチウム複合マンガン酸化物が生成される。これは粒径の小さなマンガン化合物が優

先的にリチウム化合物と反応してしまうため、粒径の大きなマンガン化合物は反応が不充分となり、得られたリチウム複合マンガン酸化物は見かけ上は目的とする配合通りのマンガンとリチウムの原子モル比となるが、実際は粒径別に見ると原子モル比が大きく異なるものとなっており、不均一なリチウム複合マンガン酸化物が合成されていることとなる。

【0012】たとえば、出発材料のマンガン化合物として二酸化マンガンを、リチウム化合物として炭酸リチウムを用いてマンガンとリチウムの原子モル比が理論値でサイクル特性、初期特性が良いとされる1:0.5となるよう混合し、加熱し合成を行う。合成されたリチウム複合マンガン酸化物は見かけ上は理論値通りであるが、実際はマンガンとリチウムの原子モル比は1:0.46~0.56のばらつきを持つ。このように合成が不十分なリチウム複合マンガン酸化物が含まれるため、これを正極活物質として電池を構成した場合、サイクル特性が低下するという問題が生じてくる。この問題を解決するため、マンガンとリチウムの原子モル比が1:0.5~0.46のものがなくなるようにマンガンを対するリチウムの混合比を上げて合成を行うと、リチウムの割合が多すぎるものが生じ初期容量が減少するなどの問題が生じる。このため、実際のマンガンとリチウムの原子モル比を理論値の1:0.5に近づけた状態ではばらつきを少なくし、完全に合成する必要がある。

【0013】この問題に対し、本発明では粒径による反応性に注目し、粒径を2つ以上に分割しそれぞれの粒径ごとに合成を行い、合成後に混合する方法を用いるものである。粒径ごとに合成させることにより、各粒径で合成されたリチウム複合マンガン酸化物のマンガンを対するリチウムの原子モル比は理論値に近くなり、ほぼ完全に合成された状態となる。そして、これら別々に合成された各粒径でのリチウム複合マンガン酸化物を混合し、正極活物質として電池を構成した場合、理論値に近い小さなばらつきで合成されているため、サイクル特性、初期特性とも良いバランスの取れた電池特性が得られる。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を用いて説明する。

【0015】(実施例1)本実施例のリチウム複合マンガン酸化物の合成法について説明する。

【0016】平均粒径が1.1 $\mu\text{m}$ である電解二酸化マンガンを(MnO<sub>2</sub>)Aと炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)をMnとLiとの原子モル比が1:0.5になるように混合した。この混合物をアルミナ製容器に入れ電気炉中に静置し、送風10l/minの空気雰囲気下で2時間で800℃まで昇温した後、800℃で10時間保持することによりリチウム複合マンガン酸化物(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)を合成し、電池用活物質Aとした。

【0017】また、平均粒径が15.7 $\mu\text{m}$ である電解

二酸化マンガンを(MnO<sub>2</sub>)Bと上記で用いたのと同様の炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)をMnとLiとの原子モル比が1:0.5になるように混合し、電池用活物質Aと同様の合成方法によりLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を合成し、電池用活物質Bとした。

【0018】これらの電池用活物質AおよびBを重量比で1:1になるように混合し、電池用活物質Cとした。この電池用活物質Cを分級機を用いて5つの異なる粒度分布を持つ集団に分割し、電池用活物質D~Hとした。これらの電池用活物質A~HのMnとLiとの原子モル比を測定した。この結果を表1に示す。なお、平均粒径はレーザー回折式粒度分布測定装置により測定を行い、累計50%に相当する値とした。また、マンガンを対するリチウムの原子モル比はICP発光分光分析法を用いて行った。以降の実施例、比較例においても同様の方法を用いた。

【0019】

【表1】

	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	Li/Mn 原子モル比
正極活物質A	1.1	0.50
正極活物質B	15.7	0.50
正極活物質C	10.8	0.50
正極活物質D	1.0	0.51
正極活物質E	5.1	0.50
正極活物質F	11.0	0.50
正極活物質G	14.9	0.49
正極活物質H	20.4	0.48

【0020】表1より、電池用活物質AおよびBは見かけ上、目的値であるMnとLiとの原子モル比が1:0.5に合成されており、混合した後のMnとLiとの原子モル比も1:0.5となっている。また、これらを分級した電池用活物質D~HもMnとLiとの原子モル比が1:0.48~0.51とほぼ目的とする1:0.5に近い値となっており、電池用活物質Cは均一に合成されたといえる。

【0021】(比較例1)平均粒径が1.1 $\mu\text{m}$ である電解二酸化マンガンを(MnO<sub>2</sub>)Aと平均粒径が15.7 $\mu\text{m}$ である電解二酸化マンガンを(MnO<sub>2</sub>)Bとを重量比で1:1となるように混合し、電解二酸化マンガンをIを得た。この電解二酸化マンガンをIと炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)をMnとLiとの原子モル比が1:0.5になるように混合した。この混合物を実施例1と同様の方法にて、アルミナ製容器に入れ電気炉中に静置し、送風10l/minの空気雰囲気下で2時間で800℃まで昇温した後、800℃で10時間保持することによりリチウム複合マンガン酸化物(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)を合成し、電池用活物質Iとした。

【0022】この電池用活物質Iを分級機を用いて5つの異なる粒度分布を持つ集団に分割し、電池用活物質J～Nとし、それぞれのMnとLiとの原子モル比を測定した。この結果を表2に示す。

【0023】

【表2】

	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	Li/Mn 原子モル比
正極活物質I	11.1	0.50
正極活物質J	1.2	0.55
正極活物質K	5.4	0.53
正極活物質L	10.9	0.49
正極活物質M	15.3	0.48
正極活物質N	20.0	0.47

【0024】表2より、電池用活物質Iは見かけ上、目的値であるMnとLiとの原子モル比が1:0.5に合成されている。しかしながら、これらを分級した電池用活物質J～NはMnとLiとの原子モル比が1:0.47～0.55と大きく異なっており、電池用活物質Iは均一に合成されていないことがわかる。

【0025】上記、実施例1および比較例1の電池用活物質CおよびIを用いて電池評価を行った。図1に本実施例で用いた円筒型リチウム二次電池の縦断面図を示す。図1において正極板5および負極板6がセパレータ7を介して複数回渦巻状に巻回し構成された極板群4が耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース1内に収納されている。正極板5からは正極アルミリード5aが引き出されて封口板2に接続され、負極板6からは負極ニッケルリード6aが引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。極板群4の上下部にそれぞれ絶縁リング8が設けられており、電池ケース1の開口部は、安全弁を設けた封口板2および絶縁パッキング3により封口されている。負極板6は炭素材料（本実施例においてはピッチ系球状黒鉛を用いた）にスチレンーブタジエンゴムの水性ディスパージョンを重量比で10:3.5の割合で混合し、これをカルボキシメチルセ

ルロースの水溶液に懸濁させてペースト状にしたものを銅箔の両面に塗着し、乾燥後、圧延し所定の大きさに切り出し負極板を作製した。なお、スチレンーブタジエンゴムの水性ディスパージョンの混合比率はその固形分で計算している。正極板5は、合成した正極活物質CおよびIの $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ にアセチレンブラックおよびポリ四フッ化エチレンの水性ディスパージョンを重量比で100:2.5:7.5の割合で混合し、これをカルボキシメチルセルロースの水溶液に懸濁させてペースト状にする。次いでこのペーストをアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後、圧延し所定の大きさに切り出して正極板を作製した。なお、ポリ四フッ化エチレンの水性ディスパージョンの混合比率はその固形分で計算している。

【0026】上記方法により作製した正、負極板にそれぞれリードを取付け、ポリエチレン製のセパレータを介して渦巻き状に巻回し、電池ケースに収納した。電解液にはエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを体積比で1:3で混合した溶媒に6フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )を1.5mol/l溶解したものを用いた。この電解液を上記の電池ケースに減圧注液後封口し、電池CおよびIとした。なお本実施例においては、正極活物質の特性を評価するため、予め負極の容量を大きくしたものを用いた。

【0027】これら電池CおよびIを用いて下記の条件で試験を行った。まず、20℃で電池電圧4.2Vまで120mAの定電流で充電した後1時間休止を行い、その後120mAの定電流で電池電圧3.0Vまで放電する。この方法で充放電を3回繰り返し、3回目の放電容量を初期容量とした。また、初期容量を電池内に含まれる $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の重量で割ることによって活物質の比容量を算出した。さらに、20℃で充放電電流を120mAとし、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3.0Vの条件で定電流充放電サイクル試験を行った。初期容量に対する300サイクル時点での放電容量を%で表したものを容量維持率として算出した。この結果を表3に示す。

【0028】

【表3】

	初期容量 (mAh)	正極比容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
正極活物質C	578	115	85
正極活物質I	559	108	57

【0029】表3より、均一に合成されている実施例1の正極活物質を用いた電池Cは、比較例の電池Iより正極比容量、容量維持率ともに良好な結果を示した。電池Iはマンガンに対するリチウムの原子モル比が理論値の0.5からのばらつきが上にも下にも大きいため、正極比容量およびサイクル容量維持率ともに悪くなったと考

えられる。

【0030】（実施例2）本実施例のリチウム複合マンガ氧化物の合成法について説明する。

【0031】電解二酸化マンガ( $\text{MnO}_2$ )aを分級機を用いて、平均粒径0.8, 7.6, 18.3 $\mu\text{m}$ の3つの異なる粒度分布を持つ集団に分割し、電解二酸化

マンガンb～dを得た。得られた電解二酸化マンガンbと炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )をMnとLiとの原子モル比が1:0.5になるように混合した。この混合物をアルミナ製容器に入れ電気炉中に静置し、送風10l/minの空気雰囲気下で2時間で800℃まで昇温した後、800℃で10時間保持することによりリチウム複合マンガン酸化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )を合成し、電池用活物質bとした。電解二酸化マンガンcおよびdにおいても、電解二酸化マンガンbと同様の方法にて合成し、電池用活物質cおよびdとした。

【0032】これらの電池用活物質b～dを混合し、電池用活物質eとした。この電池用活物質eを分級機を用いて5つの異なる粒度分布を持つ集団に分割し、電池用活物質f～jとした。これらの電池用活物質b～jのMnとLiとの原子モル比を測定した。この結果を表4に示す。なお、平均粒径は実施例1と同様にレーザー回折式粒度分布測定装置により測定を行い、累計50%に相当する値とした。また、マンガンの原子モル比はICP発光分光分析法を用いて行った。

【0033】

【表4】

	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	Li/Mn 原子モル比
正極活物質b	0.8	0.50
正極活物質c	7.6	0.50
正極活物質d	18.3	0.50
正極活物質e	11.5	0.50
正極活物質f	1.3	0.50
正極活物質g	5.9	0.51
正極活物質h	11.4	0.60
正極活物質i	16.3	0.50
正極活物質j	19.8	0.49

【0034】表4より、電池用活物質b～dは見かけ上、目的値であるMnとLiとの原子モル比が1:0.5に合成されており、混合した後のMnとLiとの原子モル比も1:0.5となっている。また、これらを分級した電池用活物質f～jもMnとLiとの原子モル比が1:0.49～0.51とほぼ目的とする1:0.5に近い値となっており、電池用活物質eは均一に合成され

たといえる。

【0035】(比較例2)平均粒径が11.2 $\mu\text{m}$ である電解二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )aと炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )をMnとLiとの原子モル比が1:0.5になるように混合した。この混合物を実施例2と同様の方法にて、アルミナ製容器に入れ電気炉中に静置し、送風10l/minの空気雰囲気下で2時間で800℃まで昇温した後、800℃で10時間保持することによりリチウム複合マンガン酸化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )を合成し、電池用活物質aとした。

【0036】この電池用活物質aを分級機を用いて5つの異なる粒度分布を持つ集団に分割し、電池用活物質k～oとし、それぞれのMnとLiとの原子モル比を測定した。この結果を表5に示す。

【0037】

【表5】

	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	Li/Mn 原子モル比
正極活物質a	11.2	0.50
正極活物質k	1.2	0.56
正極活物質l	4.7	0.53
正極活物質m	10.8	0.49
正極活物質n	15.1	0.47
正極活物質o	21.3	0.46

【0038】表5より、電池用活物質aは見かけ上、目的値であるMnとLiとの原子モル比が1:0.5に合成されている。しかしながら、これらを分級した電池用活物質k～oはMnとLiとの原子モル比が1:0.46～0.56と大きく異なっており、電池用活物質aは均一に合成されていないことがわかる。

【0039】上記、実施例2および比較例2の電池用活物質eおよびaを用いて電池評価を行った。電池の構成は実施例1と同様にした。

【0040】これら電池eおよびaを用いて実施例と同様の条件で、初期容量、活物質の比容量および容量維持率を測定した。この結果を表6に示す。

【0041】

【表6】

	初期容量 (mAh)	正極比容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
正極活物質e	581	116	87
正極活物質a	546	107	60

【0042】表6より、均一に合成されている実施例2の正極活物質を用いた電池eは、比較例2の電池aより正極比容量、容量維持率ともに良好な結果を示した。

【0043】なお、本実施例では $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の出発材料として電解二酸化マンガン、炭酸リチウムの組合せを用いたが、マンガンの炭酸塩、低級酸化物、硝酸塩など

他のマンガン化合物、また、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酸化リチウムなどの他のリチウム化合物を組み合わせて用いても同様の効果が得られる。

【0044】また、負極としてリチウムの吸蔵放出が可能な種々の炭素質材、リチウム合金、インターカレーションが可能な無機物系負極を用いた電池においても同様の効果が見られる。さらに、電解質として本実施例で用いたエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを溶解したもの以外の組合せの溶媒にリチウム塩を溶解した電解液、ポリマ電解質を用いた電池においても効果が見られる。

【0045】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウム複合マンガン酸化合物を粒度分布により分割して合成した後、混合することで、目的とするマンガンの原子モル比に近づけた完全に

かつ均一に合成することができ、電池特性に優れたリチウム二次電池用正極活物質を得ることができる。

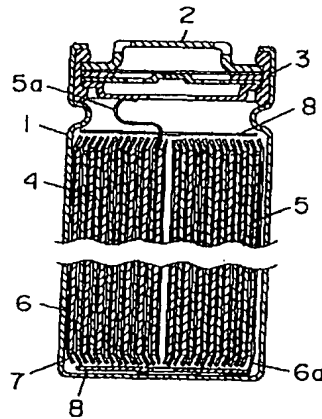
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の円筒型リチウム二次電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極板
- 5a 正極リード
- 6 負極板
- 6a 負極リード
- 7 セパレータ
- 8 絶縁リング

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 新田 芳明  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 永山 雅俊  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内